University Library
NOV
16
1904

Ueber die Reindarstellung hochmolekularer Derivate des Glycols im Vacuum des Kathodenlichts.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Fritz Lydtin

aus Bruchsal.

Heidelberg.

Buchdruckerei von Karl Rössler.

1903.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Krafft, auf dessen Anregung die Arbeit unternommen und in dessen Laboratorium dieselbe ausgeführt wurde, für seinen wohlwollenden Rat und seine gütige, allzeit bereitwillige Unterstützung, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153311_0098

Einleitung.

Während in der aromatischen Reihe die Kohlenwasserstoffe nicht nur die theoretischen Stammkörper, sondern auch die praktisch wichtigen Ausgangsmaterialien für die meisten Substanzen der ganzen Gruppe sind, haben in der Fettreihe die Kohlenwasserstoffe bis zum heutigen Tage meist nur theoretisches Interesse; obwohl sie in den Erdölen, den Paraffinen und den Erdwachsen in fast beliebigen Mengen zugänglich sind. Indessen gilt diese Regel nicht ausnahmslos, da in besonderen Fällen auch in der aliphatischen Reihe die Beziehungen der Kohlenwasserstoffe zu den Alkoholen und Säuren nicht nur von theoretischer, sondern auch von praktischer Bedeutung geworden sind. Hierher gehört die Ueberführung des Methans in Methylchlorid und Umwandlung desselben in den Methylalkohol, wodurch die nahe Verwandtschaft von Hydrocarbüren und Alkoholen auch für zahlreiche andere Fälle nahegelegt wurde.

Für die Entwicklung der Chemie erwies sich namentlich die Umwandlung des Aethylens zur Gewinnung einer nur synthetisch darstellbaren Substanz, des Aethylenalkohols, von hervorragendem Interesse. Der Körper wurde von Wurtz 1856 zur Ausfüllung einer eigentümlichen Lücke im

System der Kohlenstoffverbindungen gesucht und auch sehr bald gefunden.

Durch die klassischen Untersuchungen von Chevreul war es seit 1823 bekannt geworden, dass die Fette als Verbindungen verschiedenartiger Säuren mit ein und demselben Körper betrachtet werden können, der bei der Verseifung der Fette unter dem Zutritt der Elemente des Wassers oder äquivalenter Basenmengen als Glycerin ausgeschieden wird. Ueber die Natur dieses Körpers waren die Ansichten der Chemiker während einiger Jahrzehnte oft verschieden. Seit 1853 gelang es jedoch Berthelot, viele Verbindungen darzustellen, die er durch Einwirkung zahlreicher Säuren auf das Glycerin unter Wasseraustritt erhielt. Um die Zusammensetzungsverhältnisse dieser Substanz übersichtlich zu machen, verglich Berthelot in einer Besprechung seiner Resultate das Glycerin mit den Alkoholen hinsichtlich seiner Fähigkeit, unter Wasseraustritt mit Säuren sich zu verbinden. Aus den vorliegenden Thatsachen zog er den Schluss, dass das Glycerin zum Alkohol genau in der gleichen Beziehung stehe, wie die dreibasische Phosphorsäure zu der einbasischen Salpetersäure. Wie die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen gebe, so könne man aus dem Glycerin drei verschiedene Reihen von Aethern erhalten, während die Salpetersäure nur eine Reihe von Salzen und der Alkohol nur eine Art von Aethern zu bilden vermögen.

Zu jener Zeit war man bemüht, auch die komplizierteren Kohlenstoffverbindungen von einfachen anorganischen Typen abzuleiten, indem man sich beispielsweise im Ammoniak ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradikale ersetzt dachte.

Dem Typus Ammoniak zur Seite stand namentlich auch der Wassertypus.

Um die Struktur komplizierterer Verbindungen wie des Glycerins zu erörtern, griff man zu dem theoretischen Hilfs-

mittel der Ableitung solcher Substanzen von verdoppelten oder vervielfachten Typen.

So war es Wurtz, der 1855 das Glycerin auf den verdreifachten Wassertypus $(HOH)_3$ bezog, indem er annahm, dass in diesem verdreifachten Typus drei Wasserstoffatome durch die Gruppe C_3H_5 ersetzt seien, welche mithin die drei Wasserreste zusammenhalte: $C_3H_5\ (OH)_3$.

In diesen drei Wasserresten sei aber noch je ein durch Säureradikale ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden, und diesem dreibasischen Alkohol, wie Wurtz das Glycerin nunmehr nannte, müssen je nachdem ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome ersetzt sind, drei Reihen von Aether entsprechen, wie Berthelot durch seine Versuche auch thatsächlich schon bewiesen hatte.

Zwischen den einbasischen und dreibasischen, oder wie man sie sehr bald statt dessen gewöhnlich zu nennen pflegte, zwischen den einatomigem und dreiatomigen Alkoholen fehlte aber nunmehr die Art von Alkoholen, welche sich von dem verdoppelten Wassertypus $(HOH)_2$ ableiten liessen; denn in der Natur gab es jedenfalls solche Substanzen nicht. Diese Lücke wurde jedoch sehr bald von Wurtz ausgefüllt durch seine 1856 erschienene Veröffentlichung über den Aethylenglycol.

Bringt man Aethylen und Jod nach Faraday im Sonnenlicht zusammen, oder unterstützt man deren gegenseitige Einwirkung durch Wärme, dann entsteht das Aethylenjodid $C_2H_4J_2$ in farblosen Krystallen. Wenn man nun dieses Jodid, welches später durch das leichter zugängliche Aethylenbromid ersetzt worden ist, mit zwei Molekülen Silberacetat behandelt, dann resultiert das Aethylendiacetat $C_2H_4(OC_2H_3O)_2$, welches bei Einwirkung von Kalilauge den Aethylenalkohol $C_2H_4(OH)_2$ lieferte.

Der Name dieses neuen zweiatomigen Alkohols wurde durch Wurtz aus der Anfangssilbe des Glycerins und der Endsilbe des Alkohols zusammengesetzt, um so die inter-

mediäre Stellung der neuen Substanz inmitten der ein- und dreiatomigen Alkohole auch durch die Benennung zum Ausdruck zu bringen.

Die Analogie zwischen Glycol und Glycerin erwies sich in der That bei näherem Zusehen als eine recht vollständige.

Eine Körperklasse jedoch, welche für das Glycerin weitaus die wichtigste ist, hat man für den Glycol bisher so gut wie nicht kennen gelernt: Es sind das die mit den hochmolekularen Fettsäuren entstehenden Ester.

Der einzige derartige Körper, welcher von Wurtz selbst dargestellt, aber nur ganz flüchtig untersucht worden ist, ist das Aethylendistearat, gewonnen durch Einwirkung von stearinsaurem Silber auf Aethylenbromid. Ueber diese Substanz wird nur ganz kurz besagt, dass sie dem Stearin ähnliche, glänzende Blättchen bilde, und bei 76° schmelze. Andere, den eigentlichen Fetten analoge Glycolester sind bisher nicht dargestellt worden und hätten wohl auch kaum mit voller Sicherheit gereinigt werden können, da sich von vornherein sagen lässt, dass sie weder unter gewöhnlichem Drucke, noch im Vacuum der Wasserluftpumpe destillierbar sein werden. Indessen hat die Technik der Vacuumdestillation in den letzten Jahren einen wesentlichen Fortschritt gemacht durch die Anwendung der konstant wirkenden Wasser-Quecksilberluftpumpe, deren Erfinder bekanntlich von Babo ist. Die auf diesem Gebiete gewonnenen Erfahrungen, die allgemein bekannt sind, und auf die ich deshalb hier nicht näher einzugehen brauche, ermöglichen es aber, experimentelle Aufgaben, wie die vorgenannte, in Angriff zu nehmen. Die Versuche über Gewinnung hochmolekularer Aethylenglycolester, deren Mitteilung ich mir nachstehend erlauben möchte, zeigen, dass das genannte Hilfsmittel die Bearbeitung selbst so hochmolekularer Verbindungen noch mit grosser Sicherheit gestattet.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Aethylendipalmitat.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_{16}H_{31}O \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot C_{16}H_{31}O. \end{array}$$

Um den neutralen Aethylenglycolester der Palmitinsäure darzustellen, wurde zunächst Palmitinsäure aus japanischem Pflanzentalg nach dem Verfahren von Krafft dargestellt. Zu dem Zwecke verseifte ich 1 kg japanisches Wachs mit 180 gr Kaliumhydroxyd, welches in 150 gr Wasser gelöst war, und zerlegte die so erhaltene Seife mit 1500 gr roher Salzsäure und 750 gr Wasser. Die von der oben aufschwimmenden Fettsäure nach dem Erkalten getrennte, wässrige Flüssigkeit wurde abgegossen, und der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Alkalis nochmals mit 750 gr roher Salzsäure und 300 gr Wasser aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die abgeschiedene Palmitinsäure mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und dann bei einem Druck von 75 mm abdestilliert.

Unter noch geringeren Drucken siedet die Säure zwar noch tiefer, aber es tritt dann bei dem rohen Präparat leicht ein plötzliches, lebhaftes Aufschäumen oder Ueberschleudern ein, während unter dem genannten Drucke ein ruhiges, regelmässiges Sieden stattfindet und der destillierten Palmitin-

säure doch noch keine sekundären Zersetzungsprodukte beigemengt sind.

Bei einer nochmaligen Destillation ging die Säure unter 15mm Druck konstant bei 215° über. Die auf diese Weise erhaltene Palmitinsäure mit dem Schmelzpunkte 62°, welche eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse bildete, wurde nun zur Darstellung von Kaliumpalmitat benützt.

Berechnete Mengen von Kaliumhydroxyd und Palmitinsäure wurden einzeln in Alkohol gelöst, und diese Lösung noch heiss gemischt. Nachdem dieses Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt worden war, wurde erkalten gelassen und die ausgeschiedene Seife abfiltriert. Nach einer nochmaligen Umkrystallisation aus Alkohol wurde sie scharf gepresst, gepulvert und im Trockenschranke bei einer Temperatur von 140° eine Stunde lang getrocknet und vor Zutritt feuchter Luft geschützt. Die genannte Temperatur ist für diese ziemlich hygroskopische Seife erforderlich, um die anhaftende Feuchtigkeit ganz zu eliminieren.

In einem Mörser wurden 10gr der feingepulverten, trockenen Seife mit 1,86gr Aethylenchlorid innig verrieben, in ein Einschmelzrohr gebracht und zugeschmolzen. Das so beschickte Rohr erhitzte ich nun in einem Bombenofen 10 Stunden lang auf 180°. Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Erkalten eine homogene, gelbliche Masse von krystallinem Gefüge. Das Produkt liess sich leicht aus dem Rohr herausschmelzen und wurde dann in heissem Aether gelöst. Vom gebildeten Chlorkalium filtriert man ab und verjagt den Aether im Wasserbade.

Um das Präparat nun durch Destillation im Vacuum des Kathodenlichts — der einzige Weg, den man nach meinen Erfahrungen mit Erfolg einschlagen kann — zu reinigen, empfiehlt es sich, vor Anschluss an die Quecksilberpumpe die letzten Spuren flüchtiger Beimengungen zu entfernen. Man kann dann für die eigentliche Destillation ohne jeden

Zeitverlust die Quecksilberpumpe benutzen. Zur vollständigen Entfernung des Aethers wurde daher der Rückstand im Wasserbade auf 60° unter einem Drucke von 15 mm erhitzt, bis sich keine Blasen mehr bildeten. Bei der nun folgenden Fraktionierung im absoluten Vacuum ging in einem Apparat mit der Steighöhe 20 mm zwischen 224° und 230° die Hauptmenge über und diese wurde einer zweiten Destillation unterworfen.

Bei 226° destillierte nun bei vollständig grünem Kathodenlicht die Substanz völlig konstant über. Der so erhaltene Körper bildete eine weisse, transparente Krystallmasse, wurde aus der Vorlage herausgeschmolzen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Abfiltrieren bildete er schöne, silberweisse Blättchen, die in Lösung gebracht, völlig neutral reagierten und den Schmelzpunkt 72° zeigten.

Die Verbrennung bestätigte die erwartete Zusammensetzung des gewonnenen Körpers.

0,2785 gr Substanz lieferten 0,7728 gr CO_2 = 0,2108 gr C und 0,3110 gr H_2O = 0,03455 gr H_2.

Berechnet für $C_{34}H_{66}O_4$:	Gefunden:
C: 75,83 %	C: 75,69 %
H: 12,27 „	H: 12,41 „

Darstellung von Aethylenchloropalmitat (β-Chloräthylpalmitat).

$$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O{-}CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl.$$

Zur Darstellung von Aethylenchloropalmitat wurden 5 gr Kaliumpalmitat fein gepulvert und mit einem Ueberschusse von Aethylenchlorid in einem Einschmelzrohr 14 Stunden auf 135° erhitzt. Es ist von grosser Wichtigkeit, bei Herstellung dieses Präparates obengenannte Temperatur einzuhalten, da ich unter 130° eine Reaktion nicht wahrnehmen konnte, und

oberhalb derselben eine Umsetzung in Dipalmitat bereits stattfand.

Nach dem Erkalten war das Reaktionsprodukt zu einer weissen, salbenartigen Masse erstarrt. Der Bombeninhalt war grösstenteils in heissem Aether löslich und liess sich durch Filtration vom ungelösten Chlorkalium trennen. Der Aether wurde nun unter den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln verjagt und der Rückstand nach dem Trocknen der Destillation im absoluten Vacuum unterworfen.

Bei 135°—140° destillierte bei vollständig grünem Kathodenlicht ein Körper über, der den Schmelzpunkt 48° zeigte. Eine nun ausgeführte Halogenbestimmung nach Carius ergab gegenüber der erwarteten Formel 2% zu wenig Chlor. Das Destillationsprodukt wurde daher nochmals im absoluten Vacuum rektifiziert und ging jetzt bei 138° konstant über. Das Destillat, aus der Vorlage herausgeschmolzen zeigte den Schmelzpunkt 44°. Bei einer Chlorbestimmung lieferten 0,2884 gr Substanz 0,1306 gr AgCl = 0,0323 gr Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Cl$	Gefunden:
11,15% Cl.	11,20% Cl.

Die Verbrennung dieses Körpers ergab mithin:
0,2406 gr Substanz lieferten
0,5960 gr CO_2 = 0,1623 gr C und 0,2406 gr H_2O = 0,02673 gr H_2.

Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Cl$	Gefunden:
C: 67,71%	C: 67,57%
H: 11,00 „	H: 11,11 „

Darstellung von Aethylenbromopalmitat (β-Bromäthylpalmitat).

$C_{15}H_{31}CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br.$

Zu einem ersten Versuche wurden 5 gr Kaliumpalmitat im Trockenschrank bei einer Temperatur von 140° eine

Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die fein gepulverte Seife mit einem Ueberschusse von Aethylenbromid im Mörser innig gemischt. Dieses Gemisch erhitzte ich sodann im Einschmelzrohr auf 80° und setzte dasselbe 4 Stunden lang dieser Temperatur aus. Nach dieser Zeit konnte jedoch noch keine Reaktion nachgewiesen werden. Es wurde deshalb die Temperatur auf 130° erhöht und diese Temperatur 16 Stunden lang beibehalten. Nach dem Erkalten bildete das Reaktionsprodukt eine gelbliche Masse von salbenartiger Konsistenz. Ich schmolz das Produkt aus dem Rohre heraus und löste es in heissem Aether. Vom gebildeten Bromkalium wurde in der Wärme abfiltriert und der Aether im Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde nun der Rektifikation im absoluten Vacuum unterworfen, da ein Versuch, denselben bei einem Druck von 10mm zu destillieren infolge von Zersetzung nicht vorgenommen werden konnte. Zwischen 80° und 90° gingen ungefähr 0,4—0,6gr einer Substanz über, die aber nur Spuren von Brom enthielten.

Zwischen 110° und 120° destillierten weitere 0,5gr, die jedoch nur 4,56% Brom nachweisen liessen. Erst zwischen 140° und 150° ging eine Substanz über, die wie eine vorläufige Brombestimmung zeigte bereits ca. 20% Brom enthielt. Das Produkt wurde daher einer nochmaligen Destillation im absoluten Vacuum unterworfen und ging weitaus der grösste Teil bei vollständig grünem Kathodenlicht bei 144° konstant über. Der Schmelzpunkt lag bei 62°.

Aethylenbromopalmitat war eine weisse, krystallinische Masse, die in Alkohol, Aether, Petroläther und Ligroin leicht löslich war und durch Kältemischung zum Auskrystallisieren gebracht werden konnte. Nach dem Trocknen der Krystalle wurde eine Halogenbestimmung nach Carius ausgeführt, die das gewünschte Resultat ergab:

Aus 0,3108gr Substanz resultierten 0,1607gr Ag Br = 0,06838gr Br.

Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2$ Br.	Gefunden:
22,04 % Br.	22,01 % Br.

Eine Verbrennung von 0,2966 gr Substanz ergab folgendes Resultat:

0,6468 gr CO_2 = 0,1764 gr C und 0,2567 gr Wasser = 0,0286 gr H_2.

Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2$ Br.	Gefunden:
C: 59,51 %	C: 59,47 %
H: 9,65 „	H: 9,64 „

Darstellung von Aethylendimyristat.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_{14}H_{27}O \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot C_{14}H_{27}O. \end{array}$$

Um diesen noch unbekannten Ester zu gewinnen, wurde zuerst Myristinsäure aus Muskatbutter nach demselben Verfahren wie die Palmitinsäure dargestellt und durch Destillation unter stark vermindertem Druck und Auspressen in gelinder Wärme gereinigt. Die Gewinnung von myristinsaurem Kali erfolgte wie die des palmitinsauren Kalis durch Sättigen von heisser alkoholischer Kalihydratlösung mit einer ebensolchen Lösung von Myristinsäure in Alkohol und Erkaltenlassen dieser Lösung. Das so erhaltene Salz wurde ebenfalls im Trockenschrank bei einer Temperatur von 140° eine Stunde lang erhitzt.

Hierauf wurden 5 gr Kaliummyristat mit 2,17 gr Aethylenbromid innig gemischt und im Einschmelzrohr 8 Stunden lang auf 170° erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten aus der Bombe herausgeschmolzen und in heissem Aether gelöst. Letzterer wurde nun unter einem Minderdruck von 15 mm entfernt und der Rückstand der Destillation im absoluten Vacuum des Kathodenlichts unterworfen.

Bei 140° begann ein heftiges Stossen, wobei ungefähr 0,5 gr einer Substanz destillierten die den Schmelzpunkt

52° zeigte und somit aus Myristinsäure bestand. Die Destillation wurde nun fortgesetzt, wobei zwischen 206° und 212° die Hauptmasse überging. Dieselbe wurde aus der Vorlage herausgeschmolzen und einer nochmaligen Destillation unterworfen. Hierbei ging die Substanz bei einer Temperatur von 208° bei vollständig grünem Kathodenlicht ganz gleichmässig über. Aus heissem Alkohol wurde dieselbe nun umkrystallisiert und nach dem Erkalten die Krystalle von der Lösung abfiltriert. Der Filterrückstand wurde im Vacuumexsikkator getrocknet und stellte weisse, glänzende Blättchen dar. In kalten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Ligroin etc. ist derselbe unlöslich und zeigt vollständig neutrale Reaktion. Sein Schmelzpunkt liegt bei 64°. Eine Verbrennung lieferte ein Resultat, das mit der Berechnung fast vollständig übereinstimmte.

0,2673 gr Substanz ergaben 0,7290 gr CO_2 = 0,1988 gr C und

0,2915 gr H_2O = 0,0324 gr H_2.

Berechnet für $C_{30}H_{58}O_4$:	Gefunden:
C: 74,48%	C: 74,39%
H: 12,01 „	H: 12,12 „.

Darstellung von Aethylenchloromyristat (β-Chloräthylmyristat).

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27} \\ | \\ CH_2 \cdot Cl. \end{array}$$

Zunächst wurde nach der vorher angegebenen Methode das Kaliumsalz der Myristinsäure hergestellt, und 10 gr der Seife im Einschmelzrohr mit einem Ueberschusse von Aethylenchlorid 14 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die salbenartige Masse durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom unveränderten Aethylenchlorid befreit und mit

heissem Aether extrahiert. Vom ungelösten Chlorkalium filtrierte ich nun ab und verjagte das Lösungsmittel durch Erwärmen im Wasserbad auf 50° unter einem Druck von 15 mm. Der Rückstand wurde nun getrocknet und der Destillation im absoluten Vacuum unterworfen. Bei einer Temperatur von 115° ging der Chlorester über und stellte eine weisse, wachsartige Masse dar, die ebenso wie Aethylenchlorpalmitat in den genannten organischen Lösungsmitteln löslich war, und aus der Lösung in einer Kältemischung wieder auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt liegt bei 34°.

Eine Halogenbestimmung nach Carius zeigte, dass der gewünschte Körper vorlag.

0,2323 gr Substanz ergaben 0,1131 gr AgCl = 0,02798 gr Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Cl$:	Gefunden:
12,22% Cl	12,04% Cl.

Bei der Verbrennung lieferten 0,2800 gr Substanz 0,6754 gr CO_2 = 0,1842 gr C und 0,2726 gr H_2O = 0,0303 gr H_2.

Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Cl$:	Gefunden:
C: 66,09%	C: 65,79%
H: 10,67 „	H: 10,81 „.

Darstellung von Aethylenbromomyristat (β-Bromäthylmyristat).

$C_{13}H_{27} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br.$

Zur Herstellung dieses Bromesters wurden 10 gr bei 140° getrocknetes Kaliummyristat im Einschmelzrohr mit ca. 4 gr Aethylenbromid 28 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt herausgeschmolzen und im Extraktionsapparat mit Aether ausgezogen. Letzterer wurde nun abdestilliert und der Rückstand im Vacuum des Kathodenlichts rektifiziert. Die Hauptmasse ging zwischen 130° und 138° über und wurde nun einer nochmaligen Destillation

unterworfen. Bei 134° und grünem Kathodenlicht ging der Körper über und verdichtete sich in der säbelförmigen Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse mit dem Schmelzpunkte 48°. Eine Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0,3614 gr Substanz ergaben 0,2030 gr AgBr = 0,0864 gr Br.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{31}O_2Br$:	Gefunden:
23,88% Br	23,95% Br.

Eine nun ausgeführte Verbrennung bestätigte die Identität des gewünschten Körpers.

0.322 gr Substanz lieferten 0,6764 gr CO_2 = 0,1845 gr C und 0,2726 gr H_2O = 0,0303 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{31}O_2Br$:	Gefunden:
C: 57,31%	C: 57,26%
H: 9,26 „	H: 9,40 „

Darstellung von Aethylendilaurinat.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_{11}H_{23}O \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot C_{11}H_{23}O \end{array}$$

Laurinsäure wurde aus Lorbeeröl in gleicher Weise wie die Palmitinsäure und Myristinsäure dargestellt. Ihr Siedepunkt im luftverdünnten Raume von 15 mm Druck war bei 176°. Auch die Darstellung des Kaliumsalzes erfolgte auf dieselbe Weise wie in den früheren Fällen beschrieben. Nachdem diese Präparate angefertigt waren, wurden 2 Moleküle laurinsaures Kali mit 1 Moleküle Aethylenchlorid im Mörser innig gemischt und im Einschmelzrohr 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte das Reaktionsprodukt eine gleichmässige, wenig gelb gefärbte Masse, die in Aether in der Wärme aufgenommen wurde. Die vom zurückgebliebenen Chlorkalium abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Aether befreit und zuerst unter einem Minderdruck von 15 mm zur vollständigen Entfernung des

Extraktionsmittels auf 40° erwärmt und dann die Destillation im absoluten Vacuum versucht. Bei dieser Destillation ging zuerst Laurinsäure über. Hierauf folgte öfters starkes Stossen und bei einer Temperatur von 188° ging die Hauptmasse konstant über. Der Körper wurde aus der Vorlage herausgeschmolzen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Er schied sich beim Erkalten in Form glänzender, weisser Blättchen ab. Der Aethylalkohol wurde nun abfiltriert und die Krystalle im Vacuumexsikkator getrocknet. Ein von diesem Präparat genommener Schmelzpunkt ergab 54°.

Ich führte nun eine Kohlenwasserstoffbestimmung aus, die das gewünschte Resultat zeigte.

0,2682 gr Substanz lieferten 0,7187 gr CO_2 = 0,1960 gr C und 0,2836 gr H_2O = 0,0315 gr H_2.

Berechnet für $C_{26}H_{50}O_4$	Gefunden:
C: 73,23%	C: 73,08%
H: 11,73 „	H: 11,75 „

Darstellung von Aethylenchlorolaurinat (β-Chloräthyllaurinat).

$$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl.$$

In einem Mörser wurden zur Herstellung des Präparats 10 gr Kaliumlaurinat mit einem Ueberschusse von Aethylenchlorid gemischt und im Einschmelzrohre 10 Stunden auf 128° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Aether ausgezogen und die Lösung in der Wärme vom ungelösten Chlorkalium abfiltriert. Der Aether wurde nun abdestilliert und der Rückstand nach dem Trocknen der Destillation im absoluten Vacuum unterworfen. Bei 102° destillierte ungefähr die Hälfte der Substanz über, die den Schmelzpunkt 25° zeigte. Dieser Teil wurde nun aus der Vorlage herausgeschmolzen, und der Kolbeninhalt aufs Neue

destilliert. Zwischen 178° und 179° ging eine Substanz über, die den Schmelzpunkt 53° zeigte und somit aus Aethylendilaurinat bestand. Der bei 102° übergegangene Teil des Reaktionsgemisches wurde nun nochmals destilliert und ging konstant bei 100° in die Vorlage über.

Von dem Destillate, das eine weisse, krystallinische Substanz darstellte, wurde nun eine Halogenbestimmung nach Carius ausgeführt.

0,3002 gr Substanz lieferten 0,1624 gr AgCl = 0,04017 gr Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{27}O_2Cl$.	Gefunden:
13,52% Cl.	13,38% Cl.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2320 gr Substanz lieferten 0,5418 gr CO_2 = 0,1478 gr C und 0,2166 gr H_2O = 0,02406 gr H_2.

Berechnet für $C_{14}H_{27}O_2Cl$	Gefunden:
C: 64,00%	C: 63,69%
H: 10,28 „	H: 10,37 „

Darstellung von Aethylenbromolaurinat (β-Bromäthyllaurinat).

$C_{11}H_{23}CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br.$

In einem Einschmelzrohr wurden 5 gr Kaliumlaurinat mit circa 4 gr Aethylenbromid 36 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Herausschmelzen der halbfesten Masse wurde das überschüssige Aethylenbromid auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand im Extraktionsapparat ausgezogen. Der Aether wurde bei vermindertem Drucke abdestilliert und der Rückstand im Vacuumexsikkator gut getrocknet.

Der getrocknete Körper wurde nun im absoluten Vacuum destilliert. wobei zunächst circa 0,5 gr einer Substanz übergingen, die nur Spuren von Brom nachweisen liessen. Erst zwischen 120° und 130° ging die Hauptmasse über, die nun

einer nochmaligen Destillation unterworfen wurde. Bei dieser Rektifikation destillierte bei einer Temperatur von 124° und vollständig grünem Kathodenlicht etwa 0,5 gr einer Substanz über, die den Schmelzpunkt 36° zeigte.

Eine Halogenbestimmung nach Carius ergab das gewünschte Resultat:

0,2436 gr Substanz lieferten 0,1488 gr AgBr = 0,06332gr Br = 25,99% Br, während die Theorie 26,06% Br verlangt.

Darstellung von Aethylendistearat.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}O \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}O. \end{array}$$

Hierzu wurde zunächst Stearinsäure aus Hammeltalg bereitet, deren Siedepunkt bei einem Druck von 100 mm bei 287° liegt. Sie zeigten den Schmelzpunkt 69°.

Auch die Anfertigung des Kaliumsalzes der Stearinsäure erfolgte auf dieselbe Weise wie die Darstellung der Kaliumsalze der niederen homologen Fettsäuren.

Das Kaliumsalz wurde nun bei einer Temperatur von 140° im Trockenschranke getrocknet und im Vacuumexsiccator vor feuchter Luft geschützt.

In einem Mörser wurde sodann 10 gr der fein gepulverten trockenen Seife mit 1 Molekül Aethylenchlorid innig verrieben und im Einschmelzrohr 16 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die homogene Masse aus dem Rohr herausgeschmolzen, in heissem Aether gelöst, und in der Wärme vom gebildeten Chlorkalium abfiltriert. Der Aether wurde auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand der Destillation im absoluten Vacuum unterworfen. Bei einer Temperatur von 235°—245° ging die Hauptmasse über, die aus der Vorlage herausgeschmolzen und einer nochmaligen Destillation im Vacuum

des Kathodenlichts unterworfen wurde. Das Destillationsprodukt löste ich in heissem Alkohol, aus dem sich beim Erkalten weisse, silberglänzende Blättchen abschieden. Nach dem Trocknen zeigten sie den Schmelzpunkt 79°. Eine nun ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte die Indentität des gesuchten Körpers.

0,2604 gr Substanz ergaben 0,7320 gr CO_2 = 0,19965 gr C und 0,2936 gr H_2O = 0,03262 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{38}H_{74}O_4$:	Gefunden:
C: 76,76%	C: 76,67%
H: 12,46 „	H: 12,53 „

Darstellung des β-p-Toluido-Aethylpalmitats.

$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Zu diesem Zwecke wurden 1,2 gr Aethylenchloropalmitat mit 2 Molekülen p-Toluidin in einem Reagensglase mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Oelbade 6 Stunden auf 110° erhitzt. Nach dieser Zeit war noch keine Reaktion zu bemerken. Ich erhöhte daher die Temperatur auf 125° und setzte das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden derselben aus. Nach dem Erkalten wurde die körnig krystallinische Masse zunächst solange mit Wasser gewaschen, bis alles salzsaure Toluidin entfernt war. Um nun noch etwa vorhandenes Para-Toluidin in Lösung zu bringen, behandelte ich die Masse öfters mit verdünnter Salzsäure, die durch Waschen mit Wasser wieder entfernt wurde. Der Rückstand wurde nun auf Thonteller gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Aus Petroleumäther liess sich die Masse umkrystallisieren und schied sich beim Erkalten in schönen, silberglänzenden Blättchen aus, und veränderte sich durch Umkrystallisieren aus genanntem Lösungsmittel nicht mehr. Der Schmelzpunkt lag bei 94° und eine ausgeführte volumetrische Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2498 gr Substanz ergaben 0,019634406 gr N = 7,86%.

Dieser hohe Stickstoffgehalt des Körpers liess auf eine Verunreinigung durch Para-Toluidin schliessen.

Es wurde deshalb versucht, den Körper durch Destillation im absoluten Vacuum zu reinigen. Zwischen 210° und 220° bei gutem Kathodenlicht ging die Substanz über, die nach dem Herausschmelzen aus der Vorlage aus Petroleumäther umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen Krystalle wurden über Paraffin im Vacuumexsiccator getrocknet und zeigten jetzt den Schmelzpunkt 96°. Eine nun ausgeführte volumetrische Stickstoffbestimmung ergab nach nochmaligem Trocknen folgendes Resultat:

0,1871 gr Substanz lieferten wiederum fast das doppelte der berechneten Menge Stickstoff.

Da nach dem Resultat der mitgeteilten volumetrischen Stickstoffbestimmung der gesuchte Körper nicht entstanden zu sein schien, wurde noch ein weiterer Versuch mit veränderten Substanzmengen ausgeführt.

Aethylenchloropalmitat wurde beispielsweise mit 1 Molekül Para-Toluidin auf 90°, dann auf 115°, dann auf 130° und zuletzt auf 150° erhitzt, und immer wieder zeigten die erhaltenen Produkte den hohen Gehalt an Stickstoff. Es wurde deshalb zunächst eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt, die folgendes Resultat hatte:

0,2998 gr Substanz ergaben 0,8470 gr CO_2 = 0,2310 gr C und 0,3026 gr H_2O = 0,03363 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{25}H_{43}O_2N$:	Gefunden:
C: 77,12%	C: 77,05%
H: 11,06 „	H: 11,22 „

Da nun die Kohlenwasserstoffbestimmung der Zusammensetzung des gesuchten Körpers entspricht, der Stickstoffgehalt des nach Aussehen und konstantem Schmelzpunkte augenscheinlich reinen Präparates immer zu hoch, jedoch nie konstant gefunden wurde, gab Veranlassung, den bei der Verbrennung gefundenen Stickstoff auf seine Reinheit zu

prüfen, und wurde dabei die überraschende Entdeckung gemacht, dass dem Stickstoff noch ein anderes Gas, vermutlich Kohlenwasserstoff beigemischt war, da derselbe beim Behandeln mit organischen Lösungsmitteln unter Quecksilberabschluss sein Volumen verringerte.

Auch bei den aufs sorgfältigste ausgeführten Verbrennungen konnte kein reiner Stickstoff erhalten werden. Ich entschloss mich daher, die Stickstoffbestimmung nicht durch Verbrennung, sondern nach der Methode von Kjeldahl auszuführen, wonach der Stickstoff durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilberoxyd in Ammoniumsulfat übergeführt wurde. Das Ammoniumsulfat wurde durch Erhitzen unter Zugabe von Natronlauge zersetzt und das gasförmige Ammoniak in Zehntel-Normalnatronlauge aufgefangen und mit Zehntel-Normalnatronlauge zurücktitriert. Nach dieser Methode erhielt ich ein Resultat, das mit der Theorie in der That nunmehr übereinstimmte.

So ergaben 0,3675 gr Substanz einen Stickstoffgehalt von 3,47 %, während die Theorie 3,59 % Stickstoff verlangt.

Darstellung von β-Heptylamidoäthylpalmitat.

$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7 \cdot H_{15}$.

Zur Herstellung dieses Präparates wurden 3 gr β-Chloräthylpalmitat mit 2 Molekülen Heptylamin im Einschmelzrohre allmählich auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das krystallinische Reaktionsprodukt so lange mit Wasser ausgewaschen, bis Silbernitratlösung im Filtrate keine Trübung mehr hervorrief. Der Filterrückstand wurde nun getrocknet und in heissem Ligroin gelöst. Beim Erkalten schied sich ein weisser Körper aus, der nach sechsstündigem Stehen vom Lösungsmittel abfiltriert wurde. Die Krystalle befreite ich nun von der noch anhaftenden Flüssigkeit durch Aufstreichen auf einen Thonteller. Nachdem der so erhaltene Körper zu einem feinen Pulver zerrieben worden war, liess ich ihn

noch einen Tag im Vacuumexsiccator stehen und führte nun eine volumetrische Stickstoffbestimmung aus. Hierbei ergaben 0,1755 gr Substanz 0,011104808 gr Stickstoff = 6,32% N, während nur 3,52% Stickstoff im gewünschten Körper vorhanden sein sollten. Es wurde daher aus gleichen Gründen wie beim β-Paratoluidoäthylpalmitat keine volumetrische Stickstoffbestimmung, sondern eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt. Zur Analyse wurden 0,3106 gr Substanz verwandt.

Das nach beendeter Einwirkung aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit übergetriebene Ammoniak wurde in 20 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen. Die Rücktitration mit $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak ergab, dass 7,8 ccm an ein Zehntel Normal-Schwefelsäure verbraucht waren, somit ein Stickstoffgehalt von 3,51% ermittelt wurde, während die Berechnung 3,52% verlangte.

Darstellung von β-Amido-Aethylpalmitat.

$$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

50 gr Phtalimid wurden in 3 l heissem Alkohol gelöst und mit 19 gr Kaliumhydroxyd, in 100 gr Alkohol gelöst, versetzt. Beim Erkalten schieden sich weisse Blättchen ab, die mit kaltem Alkohol gut abgespült wurden. Auf diese Weise wurden weitere Mengen dieses Präparates hergestellt.

150 gr Phtalimidkalium vermischte ich mit 180 gr Aethylenbromid in einem Kolben durch Schütteln und erhitzte das Gemisch nach Anbringung eines Luftkühlrohrs im Oelbade auf 150°, dass das Aethylenbromid in lebhaftes Sieden geriet.

Nach Verlauf von 6 Stunden erschien kein Bromid mehr im Kühlrohre. Ich schüttelte nun den Kolbeninhalt, welcher, besonders an den unteren Stellen, syrupös geworden war, und nur in den mittleren Stellen noch Blättchen des ange-

wandten Kalisalzes erkennen liess, tüchtig durcheinander, senkte den Kolben alsdann von Neuem in das Oelbad und erhitzte ungefähr eine Stunde weiter, bis die Reaktionsmasse einen ganz gleichmässigen, bräunlichgelben, zähflüssigen Syrup bildete.

Letzterer erstarrte unterhalb 80° zu einem steinharten, krystallinischen Kuchen.

Ich vermischte ihn jedoch, ehe er fest wurde, mit $^1/_2$ l Alkohol, und kochte die Masse in demselben Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis in der Flüssigkeit nicht mehr gröbere Stücke, sondern nur ein gleichmässiges, gelbliches Pulver wahrzunehmen war. Letzteres, es bestand aus Aethylendiphtalimid und Bromkalium, wurde heiss abfiltriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, wobei ein bräunliches, von Krystallen durchsetztes Oel hinterblieb, welches unterhalb 80° zu einem harten Kuchen erstarrte, und im wesentlichen aus Bromäthylphtalimid, vermischt mit etwas Aethylendiphtalimid, bestand.

Um die Diphtalverbindung fast vollständig zu entfernen, genügte es, das gepulverte Produkt mit ca. 200 gr Schwefelkohlenstoff aufzukochen und abzufiltrieren.

Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten ca. 90 gr Bromäthylphtalimid ab.

Spaltung des Bromäthylphtalimids durch Bromwasserstoff: 20 gr Bromäthylphtalimid wurden mit 50—60 ccm Bromwasserstoffsäure, (sp. G. 1,49) zwei Stunden lang auf 180° bis 200° im Einschlussrohr erhitzt; der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wurde mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dabei verblieb ein dunkel gefärbter Syrup, welcher grösstenteils auf dem Wasserbade, vollständig beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Man löste sie in 20 ccm heissem, absolutem Alkohol und liess die filtrierte Lösung erkalten.

Es schieden sich allmählich spitz rhombische Krystalle aus, welche nach 24 Stunden abfiltriert und durch Abschlemmen mit der Mutterlauge und absolutem Alkohol von etwas mit ausgeschiedenem feinem Pulver befreit und nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Auf diese Weise erhielt ich bromwasserstoffsaures Bromäthylamin:

$$CH_2 \cdot Br \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr.$$

Dasselbe war leicht löslich in Wasser und schmolz zwischen 156° und 160°.

Es wurde nun versucht, dieses bromwasserstoffsaure Bromäthylamin mit Hilfe von Kaliumpalmitat in β-Amidoäthylpalmitat überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 2gr bromwasserstoffsaures Bromäthylamin mit 2 Molekülen Kaliumpalmitat im Einschlussrohr 10 Stunden auf 160° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt, welches im Rohr zwei Schichten erkennen liess, wurde nun mit heissem Alkohol extrahiert und vom ungelösten Bromkalium abfiltriert.

Nach 10stündigem Stehen schieden sich gelbliche Krystalle aus, die auf einem Filter gesammelt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Nach dem Trocknen im Vacuumexsikkator wurde nun eine volumetrische Stickstoffbestimmung ausgeführt, die jedoch statt 4,68% Stickstoff 6,25% lieferte.

Es wurde daher versucht, vermittels der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl den richtigen Procentgehalt an Stickstoff zu ermitteln.

Auf diesem Wege ergab die Bestimmung 3,76% Stickstoff, also 0,92% zu wenig Stickstoff, was von noch anhaftender Palmitinsäure herrühren konnte.

Da bei diesen Versuchen die ganze Ausbeute an dem gewünschten Körper verbraucht worden war, wurde nach der angegebenen Weise neues Material hergestellt, welches, um noch anhaftende Palmitinsäure zu entfernen, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Eine von diesem Präparat ausgeführte Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab folgendes Resultat:

0,1680 gr Substanz erforderten 2,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure = 2,17 % Stickstoff.

Dieser niedrige Gehalt dieses Präparates an Stickstoff konnte nur von einer Verunreinigung durch unangegriffenes Kaliumpalmitat herrühren, das gleichfalls in heissem Alkohol löslich, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht getrennt werden konnte.

Die Trennung wurde deshalb mit Aether vorgenommen, worin Kaliumpalmitat unlöslich ist.

0,2566 gr Substanz erforderten zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks 8,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure = 0,01214 gr Stickstoff = 4,73 % N, während die Berechnung nach der Formel $C_{18}H_{37}O_2N$ 4,68 % Stickstoff erfordert.

Eine nun ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung, die mit möglichster Vorsicht ausgeführt werden musste, ergab folgendes Resultat:

0,2420 gr Substanz lieferten 0,6406 gr CO_2 = 0,1747 gr C und 0,2704 gr H_2O = 0,03002 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{37}O_2N$:	Gefunden:
C: 72,24 %	C: 72,17 %
H: 12,37 „	H: 12,41 „

Darstellung von Aethylcarbaminsäurepalmitat.

$CO \cdot OH \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$.

Zur Herstellung dieses Präparates wurde zunächst nach der früher angegebenen Weise β-Chloräthylpalmitat angefertigt.

3 gr dieser Substanz erhitzte ich mit 2 Molekülen Glycocoll im Einschmelzrohre auf 120°. Bei dieser Temperatur und bei einer solchen von 150° bis 230° war noch keine Reaktion eingetreten. Erst ganz in der Nähe des Schmelz-

punktes des Glycocolls, bei 236°, wurde eine Aenderung des Rohrinhaltes wahrgenommen und die Substanz deshalb 4 Stunden derselben ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Bombe, in welcher sehr starker Druck vorhanden war, geöffnet. Dieselbe liess in der Mitte eine bräunliche Masse erkennen, welche in eine salbenartige, schwarze Substanz eingebettet war und einen coniinähnlichen Geruch besass. Das Gemisch wurde nun herausgeschmolzen, im Mörser mit Wasser angerieben und so lange mit demselben ausgewaschen, bis kein salzsaures Glycocoll im Waschwasser mehr nachgewiesen werden konnte. Der Filterrückstand wurde nun auf Thonteller gestrichen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Nach dem Trocknen nahm ich nun einige Versuche, die bräunliche, pulverige Masse umzukrystallisieren, vor. Dieselbe liess sich aus Alkohol durch Auflösen in der Wärme und Erkaltenlassen der Lösung umkrystallisieren. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Es waren fast weisse, glänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt 104° zeigten.

Eine nun ausgeführte Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab folgendes Resultat:

0,2128 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks 11,5 ccm an $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure = 0,01610 gr Stickstoff = 7,56% Stickstoff; während 3,92% gefordert sind.

Dieser hohe Gehalt an Stickstoff konnte herrühren von einer Verunreinigung durch salzsaures oder noch unangegriffenes Glycocoll. Die Substanz wurde daher nochmals mit Wasser behandelt und aus Alkohol wieder umkrystallisiert. Die Ausbeute war eine verhältnismässig geringe und veranlasste mich zu versuchen, ob durch Anwendung von Kältemischung noch weitere Mengen der Substanz zum Auskrystallisieren aus der Mutterlauge gebracht werden konnten. In der That schied sich auch weiterhin eine Krystallmasse

aus, die nun auf einem Filter gesammelt und getrocknet wurde. Dieselbe zeigte jetzt den Schmelzpunkt 94°.

Von dieser Substanz führte ich nun eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl aus, bei der 0,1340 gr Substanz zur Sättigung des in Ammoniak übergeführten Stickstoffs 2,9 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure verbrauchten und somit 3% Stickstoff enthielten. Die Berechnung erfordert 3,92% Stickstoff, wonach also 0,92% zu wenig gefunden wurde.

Dieser niedrige Stickstoffgehalt konnte von einer Verunreinigung durch unangegriffenes β-Chloräthylpalmitat, welches ebenso wie der gewünschte Körper aus alkoholischer Lösung durch Abkühlen auf ca. — 15° zum Auskrystallisieren gebracht werden kann, herrühren. Ich versuchte deshalb die Substanz durch Umkrystallisation aus Aether rein zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden die Krystalle in heissem Aether gelöst, filtriert, und zwei Tage zur Krystallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nun auf einem Filter gesammelt und im Vacuumexsiccator getrocknet. Es waren weisse, glänzende Schuppen, deren Schmelzpunkt bei 97,5° lag. Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab nunmehr das gewünschte Resultat. 0,1522 gr Substanz erforderten zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks 4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure = 3,67% Stickstoff, während die Theorie für die Formel $C_{20}H_{39}O_2N$ 3,92% verlangt.

Bevor nun die Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt wurde, pulverte ich die Substanz und liess dieselbe 2 Tage im Vacuumexsiccator stehen, wonach sie bei der Verbrennung folgendes Resultat ergab:

0,1462 gr Substanz lieferten 0,3600 gr CO_2 = 0,09819 gr C und 0,1442 gr H_2O = 0,01602 gr H_2.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{39}O_2N$:	Gefunden:
C: 67,23%	C: 67,17%
H: 10,92 „	H: 10,96 „ .

Siedepunktsregelmässigkeiten im absoluten Vacuum für hochmolekulare Ester.

Gelegentlich einer Reindarstellung der Monoglyceride:

$$C_3H_5(O \cdot C_nH_{2n-1}O)(OH)_2$$

hat Th. Neumayer (Diss. 1902) auch einige neutrale Triglyceride auf ihre Flüchtigkeit untersucht. Er verfuhr dabei so, dass er einige natürliche Fette, nämlich Lorbeeröl, Muskatbutter und japanischen Pflanzentalg mit Alkohol möglichst von Beimengungen befreite und die so erhaltenen Substanzen der Destillation im absoluten Vacuum der Quecksilberluftpumpe unterwarf.

Trilaurin und Trimyristin scheinen sich auf diese Weise noch aus ihren natürlichen Vorkommnissen isolieren zu lassen, das Tripalmitin dagegen destilliert unter den angegebenen Umständen nicht mehr ganz unzersetzt. Ob das auch für vollständig reines Tripalmitin der Fall ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Einstweilen erhält man aus den Versuchen von Neumayer eine angenäherte Vorstellung über die Flüchtigkeit der Triglyceride.

Benennung	Formel	Sdp. bei 0,0 mm	Smp.	Bemerkungen
Tri-Palmitin	$CH_2—C_{16}H_{31}O_2$ $CH—C_{16}H_{31}O_2$ $CH_2—C_{16}H_{31}O_2$	Beob. 305°—320° (59)° Mittel ca. 313°.		Selbst im Vacuum nicht mehr unzersetzt flüchtig.
Tri-Myristin	$CH_2—C_{14}H_{27}O_2$ $CH—C_{14}H_{27}O_2$ $CH_2—C_{14}H_{27}O_2$	Beob. 290°—300° Mittel ca. 295°.	55°	Noch ohne wesentliche Zersetzung flüchtig.
Tri-Laurin	$CH_2—C_{12}H_{23}O_2$ $CH—C_{12}H_{23}O_2$ $CH_2—C_{12}H_{23}O_2$	Beob. 260°—275° Mittel ca. 268°.	45°	Noch unzersetzt flüchtig.

Wie aus meinen obigen Angaben hervorgeht, und wie man aus der mehr oder minder grossen Flüchtigkeit der so hochmolekularen Fette schon von vornherein voraussehen konnte, sind die den Fetten analogen neutralen Ester des Aethylenglycols noch vollkommen unzersetzt flüchtig. Ich erlaube mir, die von mir ermittelten Versuchsdaten über diese Körperklasse tabellarisch zusammenzustellen:

Benennung	Formel	Sdp. bei 0,0 mm	Diff.	Smp.	Diff.
Aethylen-distearat.	$CH_2 \cdot C_{18}H_{35}O_2$ | $CH_2 \cdot C_{18}H_{35}O_2$	241°	15°	79°	7°
Aethylen-dipalmitat.	$CH_2 \cdot C_{16}H_{31}O_2$ | $CH_2 \cdot C_{16}H_{31}O_2$	226°	18°	72°	8°
Aethylen-dimyristat.	$CH_2 \cdot C_{14}H_{27}O_2$ | $CH_2 \cdot C_{14}H_{27}O_2$	208°	20°	64°	10°
Aethylen-dilaurinat.	$CH_2 \cdot C_{12}H_{23}O_2$ | $CH_2 \cdot C_{12}H_{23}O_2$	188°		54°	

Zum Vergleich mit den neutralen Estern des dreiatomigen Glycerins und des zweiatomigen Glycols habe ich endlich auch die ja schon bei höheren Drucken destillierbaren Aethylester der Fettsäuren im Vacuum auf ihre Flüchtigkeit untersucht. Ich erhielt hierbei die nachfolgend zusammengestellten Siedepunkte, zu dem ich nur noch bemerke, dass das Vacuum ein weniger vollkommenes war, wie im Verlauf der übrigen Arbeit — grünes Licht mit violettem Kern in der Crookes'schen Röhre. Das Vacuum war jedoch in allen drei Fällen gleichmässig. Die Steighöhe betrug 24—25 mm.

Benennung	Formel	Sdp. bei 0,0 mm	Diff.	Smp.	Diff.
Stearinsäure-äthylester.	$C_{17}H_{35}CO \cdot O \cdot C_2H_5$	139°	17°	34,2°	10,3°
Palmitinsäure-äthylester.	$C_{15}H_{31}CO \cdot O \cdot C_2H_5$	122°	20°	24,5°	9,5°
Myristinsäure-äthylester.	$C_{13}H_{27}CO \cdot O \cdot C_2H_5$	102°		15°	
Laurinsäure-äthylester.	$C_{11}H_{23}CO \cdot O \cdot C_2H_5$	79° ber.			

Wie stets sieden die Ester auch im absoluten Vacuum tiefer, als die freien Fettsäuren, da nach früheren Angaben (Berl. Ber. XXXII S. 1634) im Vacuum und unter einer eigenen Dampfsäule von ca. 65 mm die Stearinsäure bei 154,5°, die Palmitinsäure bei 138° und die Myristinsäure bei 121° siedet. Man kann nun auch schliesslich die Siedepunkte der Glycolester und Aethylester hinsichtlich der zwischen ihnen entstehenden Differenzen vergleichen und kommt dabei zu folgendem Resultat, welches die leichte Bearbeitbarkeit solcher Körperklassen mittels der Destillation im Vacuum des Kathodenlichts deutlich zu tage treten lässt.

Siedepunkte bei 0,0 mm.

Fettsäure	Formel	Glycolester	Diff.	Aethylester
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	241°	102°	139°
		Diff. 15°		Diff. 17°
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	226°	104°	122°
		Diff. 18°		Diff. 20°
Myristinsäure.	$C_{14}H_{28}O_2$	208°	106°	102°
		Diff. 20°		Diff. 23°
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	188°	109°	ber. 79°

Curriculum vitae.

Am 26. April 1876 wurde ich, Fritz Lydtin, Katholik, Badener, als Sohn des Grossherzoglichen Bezirkstierarztes August Lydtin in Eppingen geboren. Ich besuchte die Volksschule in Ettenheim und trat im Jahre 1886 in die Sexta des Gymnasiums zu Bruchsal ein, und erhielt im März 1893 die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst.

Am 1. April desselben Jahres trat ich hierauf in die Adler-Apotheke der Herren Fraas und Hartmann in Stuttgart ein, um mich dem Apothekerberufe zu widmen. Ich beendete meine Lehrzeit bei obengenannten Herren und verblieb noch ein halbes Jahr als Gehilfe in deren Apotheke, nachdem ich im März desselben Jahres mein Gehilfenexamen in Stuttgart bestanden hatte.

Hierauf war ich in Apotheken in Karlsruhe, Wertheim a. M. und Bruchsal thätig. Im Sommer 1899 bezog ich die königl. technische Hochschule zu Stuttgart, um hier meine Fachstudien zu vollenden.

Im Herbst 1900 bestand ich dann das pharmaceutische Staatsexamen. Im Sommersemester des nächstfolgenden Jahres ging ich an die Universität Heidelberg, um daselbst meine chemischen Studien zum Abschluss zu bringen. Im Sommer 1901 bestand ich das Verbandsexamen. Im Wintersemester desselben Jahres begann ich meine Doktorarbeit, die ich gegen Ende des Wintersemesters 1903 beendete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren:

In Stuttgart: Fünfstück, Hell, Kauffmann, Kehrer, Koch, Schmidt;

in Heidelberg: Bütschli, Curtius, Krafft, Pfitzer, Schuberg.